

特 許 願 (B)

(2008)

昭和42年8月26日

特許厅长官 三宅 幸夫 殿

フリガナ
発明の名称

ジメチルホルムアミドによる重合体の製造法

発明者 ^ナ氏 ^リ所 ^住名

西宮市熱開町 9-2-404

イ井 出 ケサバ 張製市
(12カ 2名)

特許出願人

T 100

東京都千代田区有楽町/丁目3番地
(434) 日本油脂株式会社
代表者 村田 勉

添付書類の目録

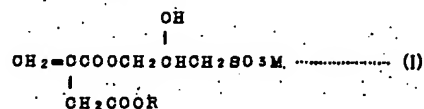
(1) 明細書	/	通
(2) 請求証書	/	通

47 085554

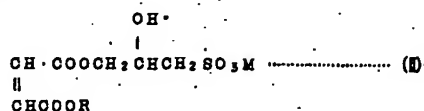
明 細 書

1. 発明の名称 重合性乳化剤による重合体の製造法

2.特許請求の範囲 エチレン系単量体の乳化重合
にさいし、一般式



また、



ただしRは炭素数8ないし22の炭化水素基、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基で示す化合物をエチレン系単量体の1種または2種以上に対し0.05多ないし5多(重量)存在させて行うことを特徴とする重合性乳化剤による重合体の製造法。

①⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49-40388

④3公開日 昭49.(1974) 4. 15

②特願昭 47-85554

②出願日 昭47.(1972) 8.26

審查請求 未請求 (全3頁)

室内整理番号

⑤2 日本分類

7009 45

26 (3) C/5

7009 45

26(3)C152

6653. 45

26(3) A151

6779 45

26(3)C311

6779 45

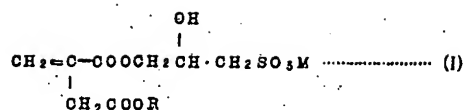
26 (b) C171

5. 発明の詳細な説明

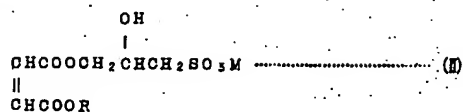
本発明はエチレン系単量体の乳化重合にさいし、一分子中に水酸基とスルホン酸基を有する不飽和カルボン酸エミナルを重合性乳化剤として用いる重合体の製造法に関する。

従来エチレン系単量体の乳化重合用乳化剤には、アルキルアリルスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、脂肪酸石けん、ロジン酸石けんなどがあるが、乳化重合後に重合体を塩析分離する場合乳化剤が溶出液中に入り廃液の TOD (全酸素要求量 Total Oxygen Demand をいう) を高めそのまゝ廃棄できなくなる。また塩析剤の Na, Ca, Ba の塩等が重合体中に残り耐熱、耐候性を低下する。

一分子中に水酸基とスルホン酸基を有する不飽和カルボン酸エステルは一般式(1)または(2)で示すことができる。



または



ただしRは炭素数8~22の炭化水素基、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基である。

(I)または(II)化合物はイタコン酸またはマレイン酸モノエステルアルカリ塩と、3-クロロ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸アルカリ金属またはアミン塩との反応でえられる。

前記モノエステルを製するに適した原料アルコールには動・植物油からえた炭素数8~22の脂肪族高級アルコール、テグラー法によるアルコール、オキソアルコール、またはローバラフィン空気酸化でえられる第二アルコールなどがある。

エチレン系単量体は、ステレン、ローメチルス

チレン、アクリル酸、メタクリル酸またはそれらアルカリ金属塩、(メタ)アクリルニトリル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、クロロブレン、ブタジエンなどがあげられる。

前記(I)と(II)化合物のエチレン系単量体に対する添加量は、0.05%ないし5%(重量)で0.05%以下では効果少なく、5%以上加えると重合体の性能を劣化して好ましくない。反応温度は20℃ないし90℃が望ましく不活性ガス中で重合開始剤と重合調整剤を加えて乳化重合する。

本発明によれば塩析することなく重合体がえられ、(I)または(II)化合物は重合可能で重合体の一成分として乳化重合し、要すれば反応後に水を加えて分離を容易にすることができる。

廃液中のTODは150ppm以下であり、後処理せずに廃水処理され有利である。

また重合体に防電性を与え、水洗、摩擦による防電性の低下が少なく永久性ある防電効果をうる。

参考例1 ソジウムモノラウリルマレオキシ(2-ヒドロキシプロパン)スルホネートの製造。

500ccの四つ口フラスコにソジウムモノラウリルマレエート4.6g(0.15モル)ハイドロキノン0.1g、ジメチルホルムアミド(DMF)200ccを入れかきまぜつつ120~130℃に昇温する。この温度で20分間かきまぜよく分散したのち、ソジウム-3-クロロ-2-ヒドロキシプロパンスルホネート3.15g(0.165モル)を加え同温で5時間反応した。

反応後100℃でDMFを除き、粗生成物を20%の水を含むエタノールから再結晶すれば純度94.6%で製品をうる。収量52%

参考例2 ソジウムモノラウリルイタコノキシ(2-ヒドロキシ)プロパンスルホネートの製造

ソジウムモノラウリルイタコネート9.62g(0.3モル)、ナトリウム-3-クロロ-2-ヒドロキシプロパンスルホネート6.51g(0.33

モル)、ハイドロキノン0.2gとDMF400ccを乾燥した1gの四つ口フラスコに入れ、かきまぜつつ130℃まで昇温し5時間反応した。反応後100℃まで冷却し食塩を除き母液を5℃まで冷却し結晶を析出させた。

生成物の純度は86%でこれを70%エタノールで再結晶し純度94.4%の製品を73%の収率でえた。

実施例1 四つ口フラスコにステレン45.6g、水90g、過硫酸カリウム0.045g、ラウリルメルカプタン0.02gとソジウムモノラウリルイタコノキシ(2-ヒドロキシ)プロパンスルホネート0.4gを仕込み、窒素ガス中60℃で重合する。7時間後に水50gを加え30分間かきまぜ生成物を分散させる過して重合体をえた。

ろ液(廃液)のTODは110ppmであつた。乳化剤としてソジウムラウリルサルヘートを用い、重合後の生成物を分離するため食塩を必要とし、廃液のTODは6100ppmであつた。

実施例 2 四つ口フラスコにスチレン 70 g、
アクリロニトリル 30 g、水 100 g、過硫酸カ
リウム 0.15 g、ラウリルメルカプタン 0.1 g と
ソジウムモノラウリルマレオキシ(2-ヒドロ
キシ)プロパンスルホネート 0.5 g を加えかきま
ぜつつ、窒素ガス中 70 °C に 6 時間重合反応した。
水 50 g を加え重合体の沈降を促進しろ過する。
ろ液の TOD は 130 ppm で、乳化剤にロジン石
けんを用いれば塩化カルシウムを用いて塩析する
ことを要し廃液の TOD は 8900 であった。

前記以外の発明者

発明者住所氏名

大阪府住吉区浜口中1-27	マキ 牧	ノ 野	ヨシ 吉	オ 夫
西宮市丸橋町8-47	ミ 三	ケ 浦	キン 金	ゴ 吾

特許出願人

東京都千代田区有明一丁目五番地
日本油磨株式会社
代表取締役社長 村田 勲